

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 K01040-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/06262	国際出願日 (日.月.年) 19.07.01	優先日 (日.月.年) 04.08.00
出願人(氏名又は名称) クラリアント インターナショナル リミテッド		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/32、C11D3/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/32、C11D3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-325502 A (日本ペイント株式会社)、 16. 12月. 1997 (16. 12. 97)、【0048】 - 【0057】、(ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3, 7-9
X Y	J P 9-244262 A (日本ゼオン株式会社)、 19. 9月. 1997 (19. 09. 97)、【0013】、(フ ァミリーなし)	1, 2, 4-6 3, 7-9
Y	J P 10-10754 A (コニカ株式会社)、16. 1月. 1 998 (16. 01. 98)、【0062】、(ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A Y	JP 10-73927 A (三菱電機株式会社)、17. 3月. 1998 (17. 03. 98)、(ファミリーなし)	1-8 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/32, C11D3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/32, C11D3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-325502 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Par. Nos. [0048] to [0057] (Family: none)	1, 2, 4-6 3, 7-9
X Y	JP 9-244262 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), Par. No. [0013] (Family: none)	1, 2, 4-6 3, 7-9
Y	JP 10-10754 A (Konica Corporation), 16 January, 1998 (16.01.98), Par. No. [0062] (Family: none)	1-9
A Y	JP 10-73927 A (Mitsubishi Electric Corporation), 17 March, 1998 (17.03.98) (Family: none) US 5,353,110	1-8 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2001 (01.10.01)

Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

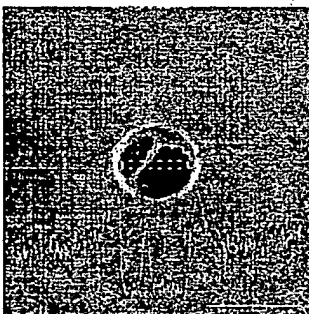
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/12962 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/32, C11D 3/16 (KANDA, Takashi) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06262
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 19 日 (19.07.2001) (74) 代理人: 鐘尾宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.); 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-237099 2000 年 8 月 4 日 (04.08.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアントインターナショナルリミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュトラッセ 61 Muttensz (CH). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神田 崇
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS SURFACTANT SOLUTION FOR DEVELOPING COATING FILM LAYER

(54) 発明の名称: 被覆層現像用界面活性剤水溶液



(57) Abstract: An aqueous surfactant solution for developing a coating film layer which comprises at least one surfactant selected from among a N-acylsarcosinate, a N-acyl-N-methylalaninate, a N-acyltaurinate, a N-acyl-N-methyltaurinate, a fatty acid alkylolamide and an adduct of a fatty acid alkylolamide and a polyoxyethylene. The aqueous surfactant solution is used as a developing solution in a method for narrowing the width between resist patterns which comprises forming a water-soluble resin coating film layer on a resist pattern having been formed by a conventional method, crosslinking the coating film layer by the action of an acid supplied from the resist pattern, and then dissolving and removing the uncrosslinked part of the coating film by the use of a developing solution, to thereby fatten the resist pattern.

WO-02/12962 A1



(57) 要約:

従来の方法で形成されたレジストパターンに水溶性樹脂被覆層を施し、この被覆層をレジストから供給される酸により架橋した後、被覆層の未架橋部を現像液により溶解除去することによりレジストパターンを太らせる方法に用いられる現像液に関する。この現像液は、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種の界面活性剤を含有する水溶液からなる。

明 細 書

被覆層現像用界面活性剤水溶液

5 技術分野

本発明は、新規な被覆層現像用界面活性剤水溶液に関し、さらに詳細には、半導体素子の製造などにおいて、レジストパターンを形成した後、被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより、トレ
10 ンチパターンやホールパターンを実効的に微細化するレジストパターンの形成方法において用いられる被覆層現像用界面活性剤水溶液、および、この界面活性剤水溶液を用いる微細化レジストパターンの形成方法に関する。

従来の技術

15 L S Iなどの半導体素子の製造や、L C Dパネルの液晶表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うため、基板上にレジストパターンを形成することが行われている。このレジストパターンの形成においては、紫外線、遠紫外線、エキシマーレーザー、X線、電子線等
20 の活性光線にて感光性樹脂組成物を選択的に照射、露光した後、現像処理を行う、いわゆるフォトリソグラフィ法が利用されている。このフォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。近年、半導体デバイスなどの高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化されてきており、これに対応すべくg線、i
25 線、エキシマレーザー等の短波長光源を利用した露光装置が使用され、

また露光の際に位相シフトマスク等を用いることも行われている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトマスク等を用いる装置は高価である。このため、このような高価な装置を用いることなく、また従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成装置を用いることによりレジストパターンを実効的に微細化する方法が鋭意研究され、例えば特開平5-241348号公報、特開平6-250379号公報、特開平10-73927号公報、特開平11-204399号公報などにより報告されている。これら公報に記載された方法は、従来の感光性樹脂組成物を用い、従来法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターン上に被覆層を施し、レジストの加熱および／または露光により、レジスト中に生成された酸或いはレジスト中に存在する酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸により被覆層を架橋、硬化させ、その後未架橋の被覆層を除去することによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くし、レジストパターンの分離サイズあるいはホール開口サイズを縮小してレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する方法である。

上記の如き微細パターン形成方法においては、被覆層形成用組成物として、酸により架橋可能な水溶性の感光性樹脂組成物あるいは非感光性の水溶性樹脂組成物などが用いられ、また未架橋の被覆層を現像、除去するため、水あるいは水と有機溶剤との混合溶液などが用いられる。しかし、現像液として水や水と有機溶剤との混合溶液を用いる場合、被覆層が過度に不溶化されていると、現像後のレジストパターンにブリッジングが形成されたり、現像時スカム等の現像残渣物を生じたり、被覆層

用水溶性樹脂組成物中の疎水基を含有する成分が現像時に未溶解物としてウェハ表面に再付着し、パターン欠陥を生じるなどの問題がある（図1および図2）。また、このようなブリッジングやスカムが発生する場合、多量の水や水と有機溶剤からなる現像液を吐出する、またはパドル
5 現像回数を増やすような既存の手法を応用することで回避可能なケースがあるものの、微細化後のパターン寸法の再現性や均一性の面で制御が困難であり、歩留まりの向上、操作の簡便化、プロセス安定化のために改善が望まれてきた。

また、被覆層を形成する材料として、酸により架橋して不溶化層を形成する水溶性樹脂組成物が使用される場合、下地のレジストパターン中
10 に異なったパターン寸法を有するパターンが混在するとか、パターンの疎密があるとか、あるいはパターンの配列などによっては、下地のレジストパターン中に発生する酸の濃度が場所により異なり、これにより被覆層中の架橋密度に相違が生じて、得られるパターンの寸法制御性が低下
15 してしまう。更に、現像液として、水と有機溶剤の混合溶液など被覆層に対し高い溶解性を有する溶液を使用した場合、上記のパターン配座が異なると単純にその溶解速度に相違が生じてしまい、結果的に得られるパターンの寸法制御性が低下してしまう。実質的にこのような問題を回避しようとする
20 と、下地レジストのパターン寸法やパターン配置といった露光パターンの設計に若干の変更を施す必要が生じ、半導体素子製造のコストや簡便さの面から改善が望まれている。

上記微細化レジストパターン形成方法を具体的に示すと、例えば、特開平10-73927号公報には水溶性樹脂組成物からなる被覆層を現像するため、水あるいはTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）
25 水溶液を用いることが、また特開平11-204399号公報には、水溶性樹脂組成物からなる被覆層を、水と有機溶剤からなる溶解性の高い

溶液で現像した後、溶解性の低い溶液、例えば水でリンスする方法が記載されている。また、後者には溶解性の高い溶液に、界面活性剤を含有させることも記載されているが、界面活性剤としてどのようなものを用いるか具体的に記載がないし、界面活性剤を用いた効果についても記載がない。これら従来方法によっては、現像欠陥、パターン欠陥の問題が生ずる場合があるし、得られる微細化レジストパターンの寸法制御性は十分でなく、下地レジストパターンや縮小後のレジストパターンへの影響なく、また、下地レジストパターンの寸法や配置等に依存せずに被覆層を形成し、得られるレジストパターンの寸法制御性を大きく改善することができないのが現状である。

なお、特開平 11-204399 号公報には、界面活性剤を現像液中に含有させることが記載されているが、現像液に界面活性剤を含有させた場合、現像時に現像液をウェハ上に吐出させた際に気泡が発生するとか、発生した気泡が現像剤中から抜けきれないという問題があり、これにより不均一な現像処理が行われ、寸法制御性の低いパターンが形成されてしまうことがある。このため、現像剤に用いる界面活性剤としては、低発泡性あるいは一旦発泡しても高消泡性のものが望まれる。

本発明は、上記したごとき問題点を有さない被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いる微細化レジストパターンの形成方法を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明の目的は、レジストパターン上に被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に限界解像以下に微細化することのできるパターン形成方法において、過度の架橋反応によるブリッジング、スカム等の現像残渣の発生、未溶解物の再付着を抑制し、下地レジストパターンや微細化（縮小）後のレジストパターンに影響を及ぼすことなく、また下地

レジストパターン寸法やパターン配置に依存せず、更に現像剤の発泡等に起因する現像ムラの発生がなく、パターン寸法制御性を大きく改善することのできる被覆層現像用界面活性剤水溶液およびこの界面活性剤水溶液を用いるパターン形成方法を提供することである。

5

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、従来の方法で形成されたレジストパターンに被覆層をほどこし、レジストのパターンを太らせることにより微細化を行うパターン形成方法において、特定の構造を有する界面活性剤を含む水溶液を現像剤として用いた場合、ブリッジングやスカムといった現像欠陥やパターン欠陥の発生を抑制することができ、かつパターン微細化の際の寸法制御性が優れていることを見出し、本発明を成したものである。

すなわち、本発明は、以下の構成からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液およびパターン形成方法である。

(1) 界面活性剤および水または水と有機溶剤の混合物からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液において、前記界面活性剤がN-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(2) 上記(1)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤中のアシル基の炭素原子数が10～14であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(3) 上記(1)または(2)の被覆層現像用界面活性剤水溶液におい

て、界面活性剤が、N-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネートおよびN-ラウロイル-N-メチルタウリネートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

- 5 (4) 上記(1)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートの対イオンが有機アミンまたは有機アミン塩であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

- 10 (5) 上記(1)または(2)の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中の脂肪酸の炭素数は6~22であり、アルキロール基の数1~3であり、脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中のポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は10以下であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤の濃度が0.01~10.0重量パーセントであることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

- 20 (7) 上記(1)~(6)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、有機溶剤が、炭素原子数1~8の飽和または不飽和アルコール、水酸基数が2または3の飽和多価アルコール、炭素原子数1~3の飽和または不飽和アルキルアミン、炭素原子数1~3の飽和または不飽和アルカノールアミンから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

- 25 (8) 上記(1)~(7)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液において、水と有機溶剤の混合物の水：有機溶剤の混合比が80：20

～ 99 : 1であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

(9) レジストパターンに被覆層を施し、被覆層の架橋によりレジストパターンを太らせ、未架橋被覆層を現像剤により除去することによりパターンを実効的に微細化するパターン形成方法において、現像剤として
5 上記(1)～(8)のいずれかの被覆層現像用界面活性剤水溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の界面活性剤水溶液においては、界面活性剤として、N-アシルサルコシネートまたはN-アシル-N-メチルアラニネートまたはN-
10 -アシルタウリネートまたはN-アシル-N-メチルタウリネートまたは脂肪酸アルキロールアミドまたは脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物が用いられる。これら界面活性剤において、界面活性剤中のアシル基としては、炭素原子数が10～14のアシル基が好ましい。

15 本発明の界面活性剤水溶液に好ましく用いることができる界面活性剤を例示すると、N-アシルサルコシネートとしては、例えばヤシ油脂肪酸サルコシネート、ラウロイルサルコシネート、ミリストイルサルコシネート、オレオイルサルコシネートなどが挙げられ、N-アシル-N-メチルアラニネートとしては、例えばヤシ油脂肪酸メチルアラニネート、
20 ラウロイルメチルアラニネート、ミリストイルメチルアラニネート、オレオイルメチルアラニネートなどが挙げられ、N-アシルタウリネートとしては、例えばN-ラウロイルタウリネート、N-ミリストイルタウリネート、N-オレオイルタウリネートなどが挙げられ、N-アシル-N-メチルタウリネートとしては、例えばN-ラウロイル-N-メチルタウリネート、
25 N-ミリストイル-N-メチルタウリネート、N-オレオイル-N-メチルタウリネートなどが挙げられ、脂肪酸アルキロー

ルアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物としては、例えばヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、パルミチン酸モノエタノールアミド、パルミチン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、パーム核油脂肪酸モノエタノールアミド、パーム核油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノイソプロパノールアミド、ミリスチン酸モノイソプロパノールアミド、ステアリン酸モノイソプロパノールアミド、パルミチン酸モノイソプロパノールアミド、オレイン酸モノイソプロパノールアミド、パーム核油脂肪酸モノイソプロパノールアミドおよびこれらのポリオキシエチレン付加物などが挙げられる。

これら界面活性剤のうち、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートについてはアシル基部分がラウロイル基であるものが、脂肪酸アルキロールアミドや脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物については脂肪酸中のアシル基部分がラウロイル基であるものが好ましく、具体的にはN-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネート、N-ラウロイル-N-メチルタウリネート、ラウリン酸モノエタノールアミドまたはラウリン酸ジエタノールアミドなどがより好ましいものである。

また、これら界面活性剤のうち、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-ア

シル-N-メチルタウリネートについては、対イオンは塩基イオンであればいずれのものでもよいが、有機アミンまたは有機アミン塩が好ましい。本発明で用いられる界面活性剤の対イオンとして用いられる有機アミンを例示すると、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、
5 トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンのようなアルカノールアミンやモノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのようなアルキルアミンが挙げられる。また、有機アミン塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイドなどが挙げ
10 げられる。

また、これら界面活性剤は、単独でまたは2種以上混合して使用することができ、その配合量は均一な水溶液になればいかなる配合量でも構わないが、より効果的であるのは本発明の界面活性剤水溶液全量に対し
0.01~10.0重量パーセントであり、更に好ましくは0.1~5
15 .0重量パーセントである。

本発明で用いられる界面活性剤は、蒸留、塩析、再結晶、イオン交換処理、限外ろ過による脱塩処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオン、塩素イオンなどを除去したものが好ましい。ただし、防腐性等を考慮し、パラベン等の防腐剤を添加し使用すること
20 とは可能である。

本発明の界面活性剤水溶液の溶剤としては水が望ましいが、界面活性剤の溶解性が低い場合、起泡性が高い場合あるいはパターン上への広がり
25 が悪い場合は、水溶性の有機溶剤を混合することも可能である。この有機溶剤としては水溶性であれば制限はないが、より効果的であるのは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素原子数1~8の飽和または不飽和アルコール、エチレングリコール、

ジエチレングリコール、グリセロールなどの2～3価の飽和多価アルコール、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどの $C_1 \sim C_3$ の飽和又は不飽和アルキルアミン、テトラメチルアンモニウム塩などのアルキルアミン塩およびこれらの2種以上の混合物である。また、これら有機溶剤の混合濃度は水と混和する範囲であれば特に制限はないが、好ましくは本発明の界面活性剤水溶液全量に対し1.0～20.0重量パーセントであり、更に好ましくは1.0～5.0重量パーセントである。

10 本発明の界面活性剤および有機溶剤を溶解させるための水は、水であれば特に制限はなく、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオン、塩素イオンを除去したものが好ましい。更に、本発明の界面活性剤水溶液は、上記と同様の不純物除去処理を行ったものが好ましく、液中にはクォーターミクロンサイズ以上
15 上の固形物が存在しないものが望ましい。

また、本発明の界面活性剤水溶液を用いての被覆層の現像にあたっては、従来から公知のレジストの現像方法と同様な方法をとることができ、また現像装置も従来レジストの現像の際に用いられている現像装置を用いることができる。一般的には、パドル現像やシャワー現像といった
20 方法でソフトインパクトノズルなどの現像ノズルを用いて現像処理を行い、現像操作後はレジストパターン表面及び内部に残存した界面活性剤を純水にてリンス処理する方法がとられる。ここで、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、トリエチルアミンなどの有機アミン及びテトラメチルアンモニウム塩などの有機アミン塩などを純水に加えて
25 リンスしても良い。更に、これらの現像処理後はパターン中の水分を除去するためにベーク処理を行っても良い。

また、本発明の界面活性剤水溶液を更に有効に使用するためには、液温やノズルからの吐出圧力及び吐出時間、現像容器中の湿度や温度を適当な範囲で管理することが望ましい。

本発明の被覆層現像用界面活性剤水溶液が有効に働く被覆層用樹脂組成物は、これまでに報告されている被覆層形成用樹脂組成物であれば特に限定されず、市販品としてはクラリアントジャパン社製 A Z R 2 0 0（なお、A Z は登録商標、以下同じ）などが挙げられ、容易に入手することが出来る。

10 図面の簡単な説明

第 1 図は現像残渣が存在するコンタクトホールパターンを顕微鏡により観察した図である。

第 2 図は現像残渣が存在するラインアンドスペースパターンを顕微鏡により観察した図である。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

界面活性剤水溶液の調製

20 以下の割合（重量）で各成分を混合し、十分に攪拌、溶解した後、0.1 μ m のフィルターで濾過し、界面活性剤水溶液 A および B を調整した。

〔界面活性剤水溶液 A〕

N-ラウロイルサルコシントリエタノールアミン 5.0

25 水 95.0

〔界面活性剤水溶液 B〕

N-ラウロイル-N-メチルアラニントリエタノールアミン	5.0
水	95.0

比較現像液

上記界面活性剤水溶液AおよびBの比較現像液として、市販品である
 5 クラリアントジャパン社製AZ R2デベロッパー（界面活性剤を含有
 しない有機溶剤水溶液）を用いた。また、他の比較現像液として、本発
 明の界面活性剤とは異なる界面活性剤を含有する水溶液である、クラリ
 アントジャパン社製AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを
 用いた。

10 ラインアンドスペースおよびコンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物であるクラリアントジャパン社製AZ DX
 5400Pを、東京エレクトロン社製スピナー（MK-V）にて
 、HMDS処理した6インチシリコンウェハに塗布し、90℃、60秒
 間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.54μmのレジスト膜
 15 を形成した。次いで、KrFレーザー（248nm）の露光波長を有す
 る露光装置（キャノン社製FPA-3000EX5、NA=0.63）
 を用いて、種々のラインアンドスペース幅のそろったパターンを用い露
 光し、110℃、90秒間ホットプレートにてポストエクスポージャー
 ベーク（PEB）を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像
 20 液（AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメ
 チルアンモニウム水溶液）で23℃の条件下で1分間スプレーパドル現
 像してポジのレジストパターンを得た。

コンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物であるクラリアントジャパン社製AZ DX
 25 3200SCを、東京エレクトロン社製スピナー（MK-V）に
 て、HMDS処理した6インチシリコンウェハに塗布し、80℃、90

秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約 $0.76\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。次いで、KrFレーザー（ 248nm ）の露光波長を有する露光装置（キャノン社製FPA-3000EX5、 $\text{NA}=0.63$ ）を用いて、種々のホール径のそろったパターンを用い露光し、 110°C 、60秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク（PEB）を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）で 23°C の条件下で1分間スプレーパドル現像してポジのレジストパターンを得た。

実施例1、2、比較例1

上記で得られたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に、クラリアントジャパン社製AZ R200を東京エレクトロン社製スピンコーター（MK-V）で塗布し、 85°C 、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約 $0.4\mu\text{m}$ の水溶性樹脂膜を形成した。次いで 115°C 、70秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、水溶性樹脂膜の架橋反応を進行させた後、上記界面活性剤水溶液A、B及びAZ R2デベロッパーを用いて 23°C の条件下で1分間パドル現像処理を行い、未架橋層を剥離し、ラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂膜の架橋不溶化層を形成した。さらに、 110°C 、70秒間ホットプレートにて乾燥のためにベーク処理をおこなった。得られた縮小パターンについて、以下のようにして寸法縮小評価および現像残渣物発生評価を行った。結果を表1に示す。

寸法縮小評価

日立製作所社製高精度外観寸法評価装置（S-9200）にて、不溶

化層形成前後においてラインアンドスペースパターンのスペース幅及びホールパターンのホール径の測長を行い、次式により縮小率を算出し、この値により寸法の縮小評価を行った。

$$\text{縮小率 (\%)} = \left[\frac{\{(\text{不溶化層形成前の寸法}) - (\text{不溶化層形成後の寸法})\}}{(\text{不溶化層形成前の寸法})} \right] \times 100$$

現像残渣物発生評価

日立製作所社製高精度外観寸法評価装置（S-9200）を用い、不溶化層形成前後においてシリコンウェハ全面を使用して100点ずつ観察し、ブリッジングやスカム等の現像残渣物が発生した箇所の数を計数し、この数により現像残渣物の発生評価を行った。

なお、図1および図2に、現像残渣を有するコンタクトホールパターンおよびラインアンドスペースパターンの一例を示すが、上記現像残渣物の発生の確認においては、発生程度は問題とせず、極僅かでも現像残渣が発生していることが確認された場合は、一つの残渣発生箇所として数えた。

表 1

パターン種	実施例 比較例 No.	界面活性剤 水溶液種	パターン寸法(μm)		縮小率 (%)	現像残渣物の 発生個数 (点/100点)
			縮小前	縮小後		
コンタクトホール	実施例 1	A	0.219	0.137	37.4	0
	実施例 2	B	0.221	0.142	35.7	2
	比較例 1	R2 デベロップ -	0.219	0.151	31.1	48
ラインアンドスペース	実施例 1	A	0.221	0.126	43.0	1
	実施例 2	B	0.220	0.132	40.0	0
	比較例 1	R2 デベロップ -	0.220	0.142	35.5	100

上記表 1 から、本発明の被覆層現像用界面活性剤水溶液は、パターン欠陥の発生を抑制することができ、かつ縮小寸法制御性が高いことが分かる。

実施例 3、4、比較例 2、3、4（発泡性の評価 1）

5 上記で得られたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターン上に、水溶性樹脂を東京エレクトロン社製スピンコーター（MK-V）で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜を形成した。次いで、115℃、70
10 秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、水溶性樹脂膜の架橋反応を進行させた後、上記界面活性剤水溶液A、B、R2デベロッパー、AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを23℃の条件下で
パターン上に展開し、この時に生じる気泡を目視にて確認した。結果を、表2の「ウェハ上での発泡性」の欄に示す。

なお、発泡性の評価1は以下の基準に基づいて行われた。

15 すなわち、ウェハ全面に微細な気泡が発生している場合を「高」とし、ウェハ端部に微細な気泡が一部発生している場合（ウェハ全面に対して10%未満の面積を占める場合）を「中」とし、微細な気泡が極僅かに発生している場合を「低」とした。

実施例 5、6、比較例 5、6、7（発泡性の評価 2）

20 界面活性剤水溶液の発泡性の評価を、上記発泡性の評価1とは異なる次の方法で行った。

すなわち、50mlの透明なガラス容器に約1.2gの上記界面活性剤水溶液A、B、R2デベロッパー、AZ 600MIFおよびAZ AQUATARを分取し、タッチミキサーにて30秒間強撹拌した後、
25 気泡が完全に消失する時間を目視で確認した。結果を、表2の「振とう後の消泡性」の欄に示す。

表 2

界面活性剤 水溶液類	ウェハ上での発泡性	振とう後の消泡性 (時間)
A	低 (実施例 3)	0.5 (実施例 5)
B	低 (実施例 4)	1.0 (実施例 6)
R2 デベロッパ -	なし (比較例 2)	0 (比較例 5)
AZ 600MIF	低 (比較例 3)	0.5 (比較例 6)
AZ AQUATAR	高 (比較例 4)	24.0 (比較例 7)

表 2 から、本発明の界面活性剤水溶液は、従来現像剤として用いられている界面活性剤水溶液と同等あるいはそれ以下の発泡性および消泡性を示すことが分かる。

発明の効果

以上詳述したように、従来の方法で形成されたレジストパターンに被覆層をほどこし、レジストパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化することのできるパターン形成方法において、現像剤として本発明の界面活性剤水溶液を用いることにより、現像残渣やパターン欠陥の発生を抑制でき、またパターン微細化の際の寸法制御性に優れた被覆層を形成することができる。さらに、近年の高集積度の半導体素子製造において、大型の設備の投資をすることなく、微細加工を歩留まりよく達成することができる。

請 求 の 範 囲

1. 界面活性剤および水あるいは水と有機溶剤の混合物からなる被覆層現像用界面活性剤水溶液において、前記界面活性剤がN-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネート、N-アシル-N-メチルタウリネート、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

5
 2. 前記界面活性剤中のアシル基の炭素原子数が10～14であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液。

10
 3. 請求の範囲第1項または第2項に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤がN-ラウロイルサルコシネート、N-ラウロイル-N-メチルアラニネート、N-ラウロイルタウリネートおよびN-ラウロイル-N-メチルタウリネートから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

15
 4. 請求の範囲第1項に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、N-アシルサルコシネート、N-アシル-N-メチルアラニネート、N-アシルタウリネートおよびN-アシル-N-メチルタウリネートの対イオンが有機アミンまたは有機アミン塩であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

20
 5. 請求の範囲第1項または第2項に記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、脂肪酸アルキロールアミドおよび脂肪酸アルキロールアミドポリオキシエチレン付加物中の脂肪酸の炭素数は6～22であり、アルキロール基の炭素数は1～3であり、脂肪酸アルキロールアミド
- 25

ポリオキシエチレン付加物中のポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は10以下であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、界面活性剤の濃度が0.01～10.0重量パーセントであることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

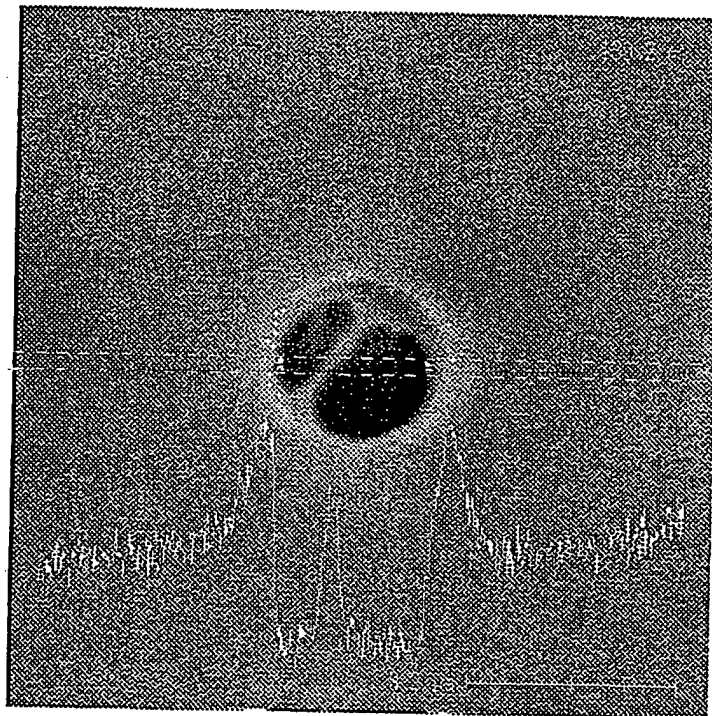
7. 上記請求の範囲第1～6のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、有機溶剤が、炭素原子数1～8の飽和または不飽和アルコール、水酸基数が2または3の飽和多価アルコール、炭素原子数1～3の飽和または不飽和アルキルアミン、炭素原子数1～3の飽和または不飽和アルカノールアミンから選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液において、水と有機溶剤の混合物の水：有機溶剤の混合比が80：20～99：1であることを特徴とする被覆層現像用界面活性剤水溶液。

9. レジストパターンに被覆層をほどこし、被覆層の架橋によりレジストパターンを太らせ、未架橋被覆層を現像液により除去することによりパターンを実効的に微細化するパターン形成方法において、該現像液として、請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の被覆層現像用界面活性剤水溶液を用いることを特徴とするパターン形成方法。

1/1

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06262A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G03F7/32, C11D3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G03F7/32, C11D3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-325502 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Par. Nos. [0048] to [0057] (Family: none)	1, 2, 4-6 3, 7-9
X Y	JP 9-244262 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), Par. No. [0013] (Family: none)	1, 2, 4-6 3, 7-9
Y	JP 10-10754 A (Konica Corporation), 16 January, 1998 (16.01.98), Par. No. [0062] (Family: none)	1-9
A Y	JP 10-73927 A (Mitsubishi Electric Corporation), 17 March, 1998 (17.03.98) (Family: none)	1-8 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2001 (01.10.01)Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/32, C11D3/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/32, C11D3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-325502 A (日本ペイント株式会社)、 16. 12月. 1997 (16. 12. 97)、【0048】 - 【0057】、(ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3, 7-9
X Y	J P 9-244262 A (日本ゼオン株式会社)、 19. 9月. 1997 (19. 09. 97)、【0013】、(フ ァミリーなし)	1, 2, 4-6 3, 7-9
Y	J P 10-10754 A (コニカ株式会社)、16. 1月. 1 998 (16. 01. 98)、【0062】、(ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A Y	JP 10-73927 A (三菱電機株式会社)、17. 3月. 1998 (17. 03. 98)、(ファミリーなし)	1-8 9